

51

Int. Cl. 2:

G 01 N 29/02

G 01 N 33/44

19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 29 31 282 A 1

11

# Offenlegungsschrift 29 31 282

21

Aktenzeichen:

P 29 31 282.1

22

Anmeldetag:

1. 8. 79

43

Offenlegungstag:

21. 2. 80

31

Unionspriorität:

32 33 31

1. 8. 78 Tschechoslowakei 5055-78

54

Bezeichnung:

Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen Messen von Änderungen der rheologischen Monomereigenschaften während eines Polymerisationsprozesses

71

Anmelder:

Vyzkumny ustav chemickych zarizeni Brno,  
Brünn-Kralovo Pole (Tschechoslowakei)

74

Vertreter:

Beetz sen., R., Dipl.-Ing.; Lamprecht, K., Dipl.-Ing.;  
Beetz jun., R., Dr.-Ing.; Heidrich, U., Dipl.-Phys. Dr.jur., Rechtsanw.;  
Timpe, W., Dr.-Ing.; Siegfried, J., Dipl.-Ing.;  
Schmitt-Fumian, W., Priv.-Doz. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte,  
8000 München

72

Erfinder:

Docekal, Jiri, Dipl.-Ing., Brünn; Parma, Ludvik; Pelant, Ivan, Dr.;  
Sladky, Petr, Dipl.-Ing.; Prag; Zdrazil, Josef, Dipl.-Ing.,  
Brünn (Tschechoslowakei)

1. Blatt Zeichnung nach =  
gereicht. am 2.10.79

BEETZ-LAMPRECHT-BEETZ  
Steinsdorfstr. 10 · D-8000 München 22  
Telefon (089) 2272 01 - 2272 44 - 29 59 10  
Telex 522 048 - Telegramm Allpatent München

233-29.978P

PATENTANWÄLTE  
Dipl.-Ing. R. BEETZ sen.  
Dipl.-Ing. K. LAMPRECHT  
Dr.-Ing. R. BEETZ jr. 2931282  
RECHTSANWALT Dipl.-Phys. Dr. jur. U. HEIDRICH  
Dr.-Ing. W. TIMPE  
Dipl.-Ing. J. SIEGFRIED  
Priv.-Doz. Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. W. SCHMITT-FUMIAN

1. Aug. 1979

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Messen von Änderungen der rheologischen Monomereigenschaften während eines Polymerisationsprozesses, dadurch gekennzeichnet, daß in ein Polymerisationssystem ein Ultraschallwellenzug von 0,02 bis 100 MHz eingeführt wird und daß im Verlaufe des Polymerisationsprozesses die Absorption und die Ausbreitungsgeschwindigkeit dieses Wellenzuges gemessen wird.
2. Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch wenigstens einen Ultraschallwandler (1), der auf die Erzeugung und den Empfang von longitudinalen Ultraschallwellen eingerichtet und akustisch mit einer in dem Polymerisationssystem angebrachten Ultraschallverzögerungsstrecke (5) verbunden ist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zwei Ultraschallwandler (1) aufweist, von denen der eine zur Erzeugung und der zweite zum Empfang der longitudinalen Ultraschallwellen dient und beide Ultraschallwandler (1) akustisch mit eigenen Ultraschallverzögerungsstrecken verbunden sind.
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß beide Ultraschallwandler (1) integriert in dem polymerisierenden Monomer angebracht sind.

233-(S9593)-Dff

030008/0754

2931282

- 2 -

5. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der eine der Ultraschallwandler (1) in dem polymerisierenden Monomer und der zweite außerhalb des Reaktors (7) angebracht ist, wobei der zweite Wandler (1) z. B. mittels des Reaktormantels akustisch mit dem polymerisierenden Monomer verbunden ist.

6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Ultraschallwandler (1) oder die Ultraschallwandler (1) mit Haltern (3, 4) versehen sind, die zusammen mit Verzögerungsstrecken (5) einen Elektroisulations- und Druckmantel für den bzw. die Wandler (1) bilden.

03000 8/0754

Výzkumný ústav chemických zařízení Brno,  
Brno-Královo Pole, Krizíkova 70  
CSSR

-----

Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen Messen von  
Änderungen der rheologischen Monomereigenschaften während  
eines Polymerisationsprozesses

Die Erfindung betrifft Verfahren und Vorrichtungen zum  
Messen von Änderungen der rheologischen Eigenschaften von  
Monomeren, wie z. B. von Vinylchlorid, während eines  
Polymerisationsprozesses.

Für die Herstellung von Polyvinylchlorid wird das Vinyl-  
chlorid bei einer Temperatur von 40 - 80 °C in einem mit  
einem Kühlmantel bzw. einem Doppelmantel ausgestatteten  
Reaktor, der mit einem Rührer und bzw. auch einem Rückfluß-  
kühler versehen ist, polymerisiert. Während des Polymerisations-  
prozesses kommt es zu Temperatur- und Druckänderungen, sowie  
auch zur Änderung von rheologischen und anderen physikalisch-  
chemischen Größen. Dabei werden in meisten Fällen nur  
die Temperatur- und Druckwerte des Polymerisationssystems

030008/0754

ORIGINAL INSPECTED

sowie die Temperatur des Kühlwassers kontinuierlich gemessen und registriert. Diese Größen geben aber nur ein unvollständiges Bild des Verlaufs des Polymerisationsprozesses, was hinsichtlich ihrer möglichen Verwendung für die Steuerung des Prozesses oder für die mögliche Erkennung und Anzeige des Beginns von gefährlichen Situationen, wie des Zupolymerisierens der Rückflußkühlerröhren usw., nachteilig ist. Um ergibigere Informationen über den Polymerisationsprozeß des Vinylchlorids oder anderer Monomere zu gewinnen, ist es darum erwünscht, eine kontinuierliche Messung von Änderungen der rheologischen Monomereigenschaften während des Polymerisationsprozesses durchzuführen.

Die bisher bekannten Verfahren und Einrichtungen zur Messung von Änderungen der rheologischen Monomereigenschaften während der Polymerisation beruhen vorwiegend auf dem Prinzip der Probenentnahme in verschiedenen Phasen des Polymerisationsprozesses und der visuellen Beurteilung dieser Proben, bzw. ihrer Auswertung mittels anderer physikalisch-chemischen Meßmethoden.

Nachteilig bei diesen Kontrollverfahren und Einrichtungen ist vor allem schon die Notwendigkeit der Probenentnahme und der folgenden Auswertung der Proben. Die für die Auswertung der entnommenen Proben und zur Feststellung von Änderungen der rheologischen Monomereigenschaften benutzten Meßmethoden sind außerdem insgesamt zu kompliziert und zeitraubend. Dadurch kommt es zu Verzögerungen in der Feststellung der interessierenden Werte, was besonders in dem Fall ungünstig ist, wenn die rheologischen Eigenschaften des Polymerisationssystems und der entnommenen Probe sich unterschiedlich ändern.

Diese Umstände erschweren die Möglichkeit einer sofortigen Einwirkung auf den Polymerisationsprozeß oder sogar überhaupt die Möglichkeit zur Ausnutzung der gemessenen Werte für die Steuerung des Prozesses.

Zu den wesentlichen Nachteilen der Meßverfahren, die auf dem Prinzip der Probenentnahme aufbauen, gehört außerdem auch die Notwendigkeit ihrer Durchführung durch Bedienungspersonal.

Bekannt sind auch Niederfrequenz-Ultraschallmeßmethoden und Einrichtungen, die eine kontinuierliche Messung von Änderungen der Viskosität des Polymerisationssystems während des Polymerisationsprozesses ermöglichen und auf dem Prinzip der Abtastung der gedämpften Schwingungen eines Metallhohlleiters (Metallwellenleiters) im Viskositätsmedium beruhen. Bei diesen Meßverfahren und Einrichtungen ist aber nachteilig, daß auf diese Weise die Viskositätswerte nur in einem sehr kleinen Umfang des Wellenleiters aufgenommen werden, was in erster Näherung durch einen umgekehrten Wert des Absorptionskoeffizienten für akustische Schubwellen bei der verwendeten Frequenz angegeben wird. Daraus ergibt sich, daß die Meßgeräte sehr empfindlich sind gegen ein Zupolymerisieren der Oberfläche von Abtast- bzw. Sendetonführungssonden.

Die bisher genannten Nachteile werden durch die erfindungsgemäße Ausführung von Verfahren und Vorrichtungen zum kontinuierlichen Messen von Änderungen der rheologischen Monomereigenschaften während eines Polymerisationsprozesses beseitigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß in ein Polymerisationssystem ein Ultraschallwellenzug von 0,02 bis 100 MHz eingeführt wird und daß im Verlauf des Polymerisationsprozesses die Absorption oder die Ausbreitungsgeschwindigkeit dieses Wellenzuges gemessen wird, und zwar bei einer oder mehreren Frequenzen des erwähnten Intervalls.

Die gemessenen Werte für die Absorption und die Ausbreitungsgeschwindigkeit der longitudinalen Ultraschallwellen stehen in Wechselbeziehung mit dem reellen und dem imaginären Teil der komplexen Schubviskosität. Außerdem gibt es für die Größe der Absorption und der Ausbreitungsgeschwindigkeit der longitudinalen Ultraschallwellen in Abhängigkeit von der Frequenz eine Wechselbeziehung zum Durchschnittsmittelwert und der Teilchengestalt im Polymerisationssystem Monomer-Polymer.

Der Hauptvorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß dieses Verfahren die Möglichkeit einer kontinuierlichen und durchgehenden Messung von Änderungen der rheologischen Eigenschaften, wie z. B. der Komplexviskosität, des Mitteldurchschnitts und der Teilchengestalt im Polymerisationssystem, und zwar auch bei Strömung im System bietet. Weiter ermöglicht es das Verfahren auch, die Entstehung von Lokalkavitationen und einer gasförmigen Phase des Monomers festzustellen, die zu Schaumung im System und zu einem Zupolymerisieren des Rückflußkühlers führen können. Aufgrund der spektralen Abhängigkeit der gemessenen Werte für die Absorption bzw. die Ausbreitungsgeschwindigkeit der longitudinalen Ultraschall-

wellen ist es unmöglich, die optimalen Parameter für den Polymerisationsprozeß bei einzelnen Monomeren festzustellen und die End Eigenschaften des Polymers vorherzusagen.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß sie mit wenigstens einen Ultraschallwandler aufweist, der auf die Erzeugung und den Empfang von longitudinalen Ultraschallwellen eingerichtet und akustisch mit einer in dem Polymerisationssystem angebrachten Ultraschallverzögerungsstrecke verbunden ist.

Im einfachsten Fall kann ein einziger Ultraschallwandler in reflektierender Anordnung als Sender und zugleich auch als Empfänger von longitudinalen Ultraschallwellen dienen. Das Polymerisationsmedium bzw. die Wand des Reaktors werden dabei als Reflektor benutzt.

Im anderen Fall weist die Vorrichtung zwei Ultraschallwandler auf, von denen der eine zur Erzeugung und der zweite zum Empfang der longitudinalen Ultraschallwellen dient, wobei beide Ultraschallwandler akustisch mit eigenen Ultraschallverzögerungsstrecken verbunden sind.

Bei der Anordnung mit zwei Wandlern, d. h. bei Wellendurchgang, kann man wieder zwischen zwei Möglichkeiten wählen: die beiden Ultraschallwandler sind entweder integriert in dem polymerisierenden Monomer, oder einer von ihnen ist in dem polymerisierenden Monomer und der zweite außerhalb des Reaktors angebracht, wobei der zweite Wandler z. B. mittels des Reaktormantels akustisch mit dem polymerisierenden Monomer verbunden ist.



Die Ultraschallwandler sind bei allen Ausführungsformen vorteilhaft mit Haltern versehen, die zusammen mit Verzögerungsstrecken einen Elektroisulations- und Druckmantel für den jeweiligen Wandler bilden.

Die Ultraschallwandler können so schmal als auch breitbandig ausgeführt werden, wobei ihre Frequenz so gewählt wird, daß die Werte für die Absorption von longitudinalen Ultraschallwellen in dem Polymerisationssystem im Verlauf der Polymerisation den Meßbereich des benutzten elektronischen Gerätes nicht überschreiten.

Vorteilhaft bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist vor allem die Verwendung von Ultraschallwandlern zur Erzeugung und zum Empfang von longitudinalen Ultraschallwellen mittels Ultraschallverzögerungsstrecken. Diese Wandler ermöglichen nämlich eine kontinuierliche Einführung und Abtastung des longitudinalen Ultraschallzuges in das Polymerisationssystem und zugleich auch die Messung der Absorption und der Ausbreitungsgeschwindigkeit für longitudinale Ultraschallwellen in einer Anordnung mit zwei Wandlern (mit Durchgang), sowie auch in einer Anordnung mit einem Wandler und einem Reflektor (mit Reflexion).

Dabei wird ein möglicher Einfluß von Schichten aus abgesetztem Polymer auf den Stirnseiten der Verzögerungsstrecken auf die Größe der gemessenen Werte wesentlich eingeschränkt, und diese Werte werden volumenartig gemessen, falls die Wellenlänge wenigstens zehnmal größer ist als die Stärke der abgesetzten Schicht und zehnmal kleiner als der Abstand

zwischen den dem Sender und dem Empfänger zugewandten Stirnseiten der Ultraschallverzögerungsstrecke. Die gemessenen Werte für die kontinuierlich abgetastete Größe des Absorptionskoeffizienten für die longitudinalen Ultraschallwellen können auch zur Steuerung des Polymerisationsprozesses verwendet werden. Schon bei der Verwendung von üblichen Konstruktionsmaterialien ermöglichen das erfindungsgemäße Verfahren und die entsprechende Vorrichtung den Bau einer funkensprüh-sicheren und gegen Drucke von 0,1 bis 500 MPa beständigen Einrichtung.

Die Erfindung wird im folgenden an einem Ausführungsbeispiel für eine Vorrichtung zum kontinuierlichen Messen von Änderungen der rheologischen Eigenschaften der Monomere während eines Polymerisationsprozesses anhand der Zeichnung näher erläutert. Die Zeichnung zeigt einen vertikalen Achsen-teilschnitt durch einen Polymerisationsreaktor mit einem Doppelmantel und einem radialen Rührer, wobei im linken Teil des Reaktors die Ausführung mit zwei integriert angebrachten Ultraschallwandlern (Variante "A"), und im rechten Teil des Reaktors die Ausführung mit getrennten Wandlern (Variante "B") dargestellt ist.

Die Meßvorrichtung weist bei beiden wahlweisen Ausführungen zwei Ultraschallwandler auf, von denen der eine als Sende-wandler zur Erzeugung von longitudinalen Ultraschallwellen und der zweite als Empfangswandler für die Detektion dieser Wellen ausgeführt ist. Die Wandler sind mit elektrischen Zufuhrleitungen 2 ausgestattet und in Haltern 3 und 4 gehalten.

Bei der als Variante "A" bezeichneten Ausführung sind beide Wandler 1 im Polymerisationsmedium innerhalb des mit einem Rührer 8 versehenen Reaktors 7 angebracht. Bei der zweiten Ausführungsform ist nur einer der beiden Wandler 1 innerhalb des Reaktors 7 angebracht, während der zweite an der Außenwand des Reaktors 7 festgehalten wird. In beiden Varianten sind die Wandler 1 akustisch mit Ultraschallverzögerungsstrecken 5 verbunden, die zusammen mit den Haltern 3 und 4 einen Bestandteil eines Elektroisulations- und Druckmantels 6 bilden.

Die dargestellte Vorrichtung zum kontinuierlichen Messen von Änderungen der rheologischen Eigenschaften von Monomeren, z. B. von Vinylchlorid, während des Polymerisationsprozesses arbeitet nach folgendem Prinzip:

Die Vorrichtung wird in das Reaktorgefäß 7 in solcher Weise eingesetzt, daß entweder beide Ultraschallköpfe, d. h. die beiden Wandler 1, oder wenigstens einer von ihnen vollkommen in dem polymerisierenden System, z. B. in dem Polyvinylchlorid versenkt sind.

Dem Sendewandler 1 werden radiofrequente Impulse von einer Trägerfrequenz zugeführt, die gleich einer der harmonischen Frequenzen des Ultraschallwandlers 1 ist. Im einfachsten Fall werden dem Sendewandler 1 quasimonochromatische Impulse mit einer Frequenz 0,35 MHz und einer Impulslänge von 15  $\mu$ s zugeführt, wobei ihre Dämpfung und bzw. auch die Ausbreitungsgeschwindigkeit während des Durchganges durch das polymerisierende Vinylchlorid in Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer gemessen werden.

Die Länge, die Wiederholungsfrequenz und die Schwingungsweite der radiofrequenten Impulse werden dabei so gewählt, daß die ausgestrahlte Leistung für die in das Polymerisationssystem und dessen Trägermilieu ausgesendeten Ultraschallwellen den Polymerisationsverlauf nicht beeinflussen kann.

Die gemessenen Werte für die Absorption bzw. die Ausbreitungsgeschwindigkeit werden entweder mit den Werten einer Musterpolymerisation verglichen, oder sie werden elektronisch zur Verwendung für die Steuerung des Prozesses, die Anzeige von gefährlichen Situationen usw. verarbeitet. Die Messung und die Registrierung der Absorption und der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Ultraschallwellen werden mittels bekannter Methoden der physikalischen Akustik und Elektronik durchgeführt.

Analog wird die Messung auch für longitudinale Ultraschallwellen anderer Frequenzen an dem gleichen Polymerisationszyklus durchgeführt, wobei die Spektralabhängigkeit der gemessenen Größen und der optimale Wert der Frequenz erhalten werden.

Weiter ist es möglich, die longitudinalen Ultraschallwellen in Form von Videoimpulsen in das Polymerisationssystem einzuführen, die nach dem Durchgang durch das Polymerisationsmedium abgetastet und einer schnellen Spektral- und Amplitudenanalyse unterworfen werden. Dazu ist allerdings eine kompliziertere elektronische Einrichtung und Ultraschalleinrichtung nötig.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann selbstverständlich auch zur Messung von Änderungen der rheologischen Eigenschaften von anderen Monomeren während deren Polymerisation verwendet werden und ist zugleich auch für alle Typen von Polymerisationsprozessen, wie z. B. für die Emulsions-, Lösungsmittel-, Fällungspolymerisationen, bzw. für die stereospezifischen Polymerisationen und teilweise auch für die Blockpolymerisationen geeignet.

030008/0754

Nummer:  
Int. Cl. 2:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

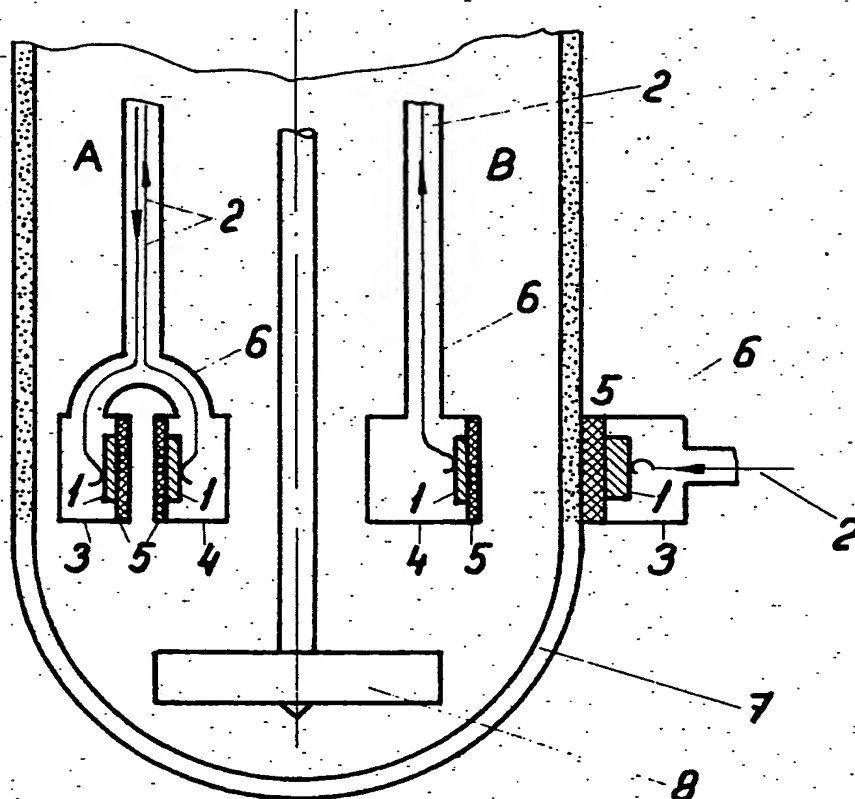
29 31 282  
G 01 N 29/02  
1. August 1979  
21. Februar 1980

29 31 282.1

2931282

NACHRICHT SICHT

- 13 -



030008/0754